

17.8.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 2 月 5 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 2 9 9 7 9
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 2 9 9 7 9]

出 願 人
Applicant(s): 三 菱 瓦 斯 化 学 株 式 有 限 公 司

REC'D 10 SEP 2004

WIPO

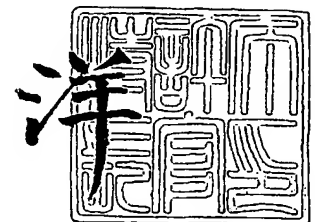
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 8 月 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 4 - 3 0 7 0 3 1 6

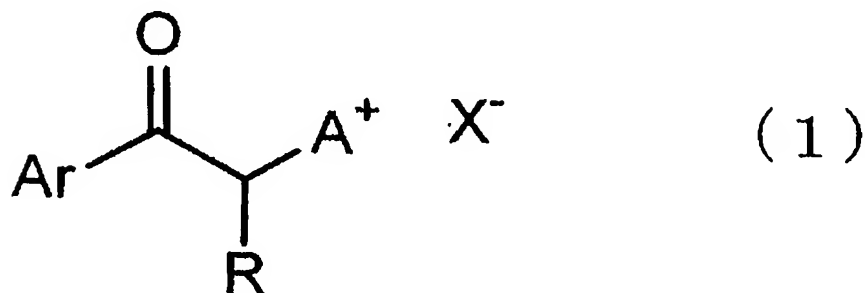
【書類名】 特許願
【整理番号】 P2003-436
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08G 75/08
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社 東京
 研究所内
 【氏名】 岡崎 仁
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社 東京
 研究所内
 【氏名】 早川 淳也
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社 東京
 研究所内
 【氏名】 竹内 基晴
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社 東京
 研究所内
 【氏名】 城野 正博
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社 東京
 研究所内
 【氏名】 石井 賢治
【特許出願人】
 【識別番号】 000004466
 【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100117891
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 永井 隆
 【電話番号】 03-3283-5124
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 025737
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0102335

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

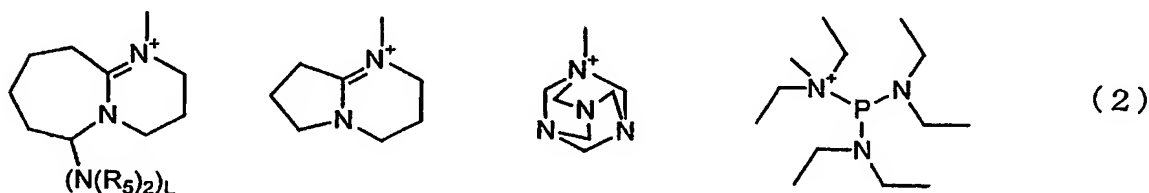
分子内に少なくとも 2 つ以上のチラン環を有するエプスルフィド化合物と下記一般式 (1) で表される光塩基発生剤とからなることを特徴とする硬化性組成物。

【化 1】



ここで、Ar はフェニル、ビフェニル、ナフチル、フェナントリル、アントラシル、ピレニル、5,6,7,8-テトラヒドロ-2-ナフチル、5,6,7,8-テトラヒドロ-1-ナフチル、チエニル、ベンゾ[b]チエニル、ナフト[2,3-b]チエニル、チアトレニル、ジベンゾフリル、クロメニル、キサントニル、チオキサントニル、フェノキサチエニル、ターフェニル、スチルベニルまたはフルオレニルであって、これらの基は非置換であるか、または C1~C18 アルキル、C3~C18 アルケニル、C3~C18 アルキニル、C1~C18 ハロアルキル、NO₂、OH、CN、OR₁、SR₂、C(O)R₃、C(O)OR₄ もしくはハロゲンによりモノ置換またはポリ置換されており（式中 R、R₁、R₂、R₃、R₄ は水素または C1~C18 アルキルである）、-A⁺ は下記構造式 (2) から選ばれるアンモニウムイオンであり（式中、L は 1 または 0、R₅ は C1~C5 アルキルである）、

【化 2】



X⁻ は、ボレートアニオン、N,N-ジメチルジチオカルバメートアニオン、N,N-ジメチルカルバメートアニオン、チオシアネートアニオンまたはシアネートアニオンである。

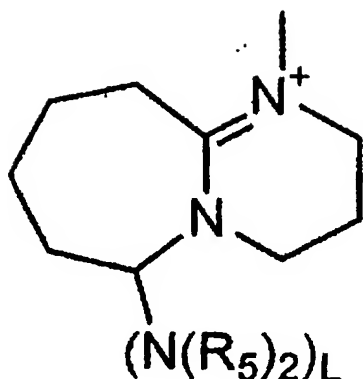
【請求項 2】

一般式 (1) において、Ar がフェニル、ビフェニルまたはナフチルである請求項 1 記載の硬化性組成物。

【請求項 3】

一般式 (1) において、-A⁺ が下記構造式 (3) である請求項 1 記載の硬化性組成物。

【化3】



(3)

(式中、Lは1または0、R₅ はC1～C5アルキルである。)

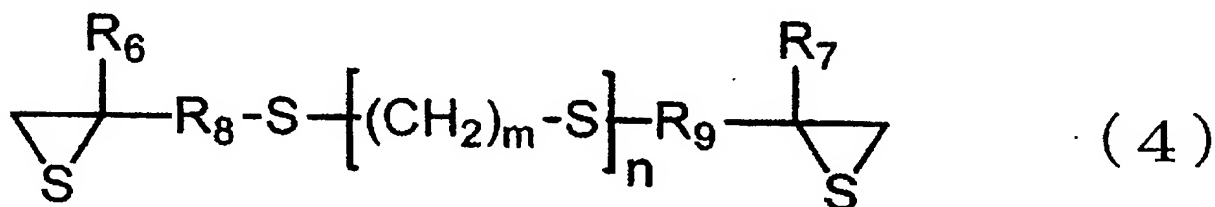
【請求項4】

一般式(1)において、対アニオンX⁻が、ボレートアニオンである請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項5】

チラン環を有するエピスルフィド化合物が、下記一般式(4)で表される化合物である請求項1記載の硬化性組成物。

【化4】



(4)

ここで、nは0から4の整数、mは0から6の整数であり、R₆、R₇はそれぞれ独立に、水素原子またはC1～C10の炭化水素であり、R₈、R₉はそれぞれ独立にC1～C10の炭化水素である。

【請求項6】

一般式(4)において、nが0、R₆およびR₇が水素原子、並びにR₈およびR₉がメチレンである請求項5記載の硬化性組成物。

【請求項7】

一般式(4)において、nが1、mが0、R₆およびR₇が水素原子、並びにR₈およびR₉がメチレンである請求項5記載の硬化性組成物。

【請求項8】

請求項1～7記載の硬化性組成物を、紫外線の照射により硬化させて得られた硬化物。

【請求項9】

請求項1～7記載の硬化性組成物に紫外線を照射した後、加熱して硬化させて得られた硬化物。

【請求項10】

請求項1～7記載の硬化性組成物を、紫外線の照射により硬化させることを特徴とする硬化方法。

【請求項11】

紫外線を照射する際、硬化性組成物を取り巻く雰囲気中の酸素濃度が3%以下であることを特徴とする請求項10記載の硬化方法。

【請求項12】

硬化性組成物を取り巻く雰囲気中の酸素濃度が 0.3 % 以下であることを特徴とする請求項 11 記載の硬化方法。

【請求項 13】

更に、増感剤を含む請求項 1 ～ 7 記載の硬化性組成物。

【請求項 14】

一般式 (1) で表される光塩基発生剤を溶解できる溶媒を含む請求項 1 ～ 7 記載の硬化性組成物。

【書類名】明細書

【発明の名称】硬化性組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、光学素子接着剤、光学素子用コーティング剤、レジスト材料、プリズム、光ファイバー、情報記録基盤、フィルター、プラスチックレンズ等の光学材料を製造する方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

プラスチック材料は軽量かつ韌性に富み、また染色が容易であることから、各種光学材料に近年多用されている。光学材料の多くに要求される性能の一つとして、高屈折率があげられる。高屈折率な光学材料については、屈折率1.7以上の光学材料を可能とするエピスルフィド化合物が多数見いだされている（特許文献1、特許文献2、特許文献3参照。）。

これら化合物を使用した材料の硬化方法のほとんどは熱硬化であるため用途に大きな制約があり、光硬化ができる材料が強く望まれていた。

【0003】

エピスルフィド化合物の光硬化に関しては、重合開始剤としてラジカル発生剤、酸発生剤、塩基発生剤等が開示されている（特許文献4、特許文献5、特許文献6、特許文献7、特許文献8参照。）が、エピスルフィド化合物の重合に対しては塩基触媒が最も活性が高いことから、塩基発生剤の使用が最も望ましいと考えられている。しかしながら、光塩基発生剤に関する研究の歴史は浅く、実用に耐えうる活性を示す塩基発生剤はこれまで見出されていない。光塩基発生剤に関する研究については、非特許文献1、非特許文献2に記載がある。

【特許文献1】特開平9-71580号公報

【特許文献2】特開平9-110979号公報

【特許文献3】特開平9-255781号公報

【特許文献4】WO 01/57113号公報

【特許文献5】特開平2002-047346号公報

【特許文献6】特開平2002-105110号公報

【特許文献7】US 2003/0022956号公報

【特許文献8】特開平2003-026806号公報

【非特許文献1】化学工業、50巻、p592-600（1999）

【非特許文献2】J. Polym. Sci. Part A, vol39, p1329-1341(2001)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、紫外線照射により容易に硬化するエピスルフィドを含有する硬化性組成物、ならびに紫外線照射により得られる硬化物を提供することにある。

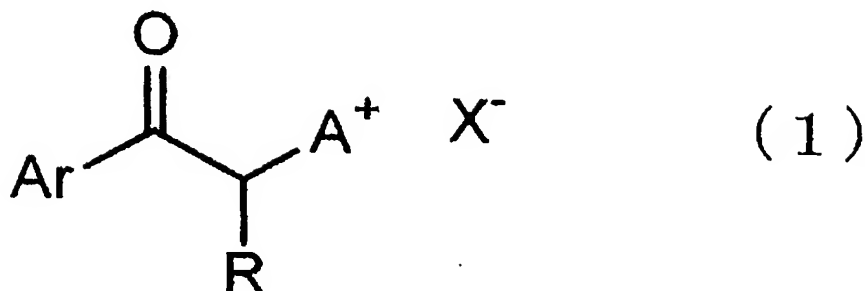
【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは上記問題を解決すべく検討を行った結果、分子内に少なくとも2つ以上のチイラン環を有するエピスルフィド化合物と下記一般式（1）で表される光塩基発生剤を含む硬化性組成物が紫外線照射により容易に硬化し、目的の硬化物が得られることを見出した。

【0006】

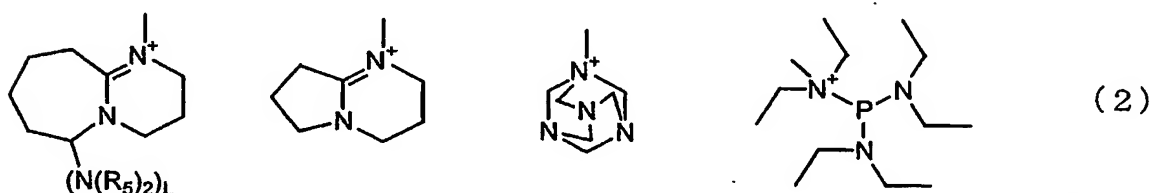
【化1】



ここで、Arはフェニル、ビフェニル、ナフチル、フェナントリル、アントラシル、ピレニル、5,6,7,8-テトラヒドロ-2-ナフチル、5,6,7,8-テトラヒドロ-1-ナフチル、チエニル、ベンゾ[b]チエニル、ナフト[2,3-b]チエニル、チアトレニル、ジベンゾフリル、クロメニル、キサントニル、チオキサントニル、フェノキサチエニル、ターフェニル、スチルベニルまたはフルオレニルであって、これらの基は非置換であるか、またはC1~C18アルキル、C3~C18アルケニル、C3~C18アルキニル、C1~C18ハロアルキル、NO₂、OH、CN、OR₁、SR₂、C(O)R₃、C(O)OR₄ もしくはハロゲンによりモノ置換またはポリ置換されており（式中R、R₁、R₂、R₃、及びR₄は、水素またはC1~C18アルキルである）、-A⁺は下記構造式(2)から選ばれるアンモニウムイオンであり（式中、Lは1または0、R₅はC1~C5アルキルである）、

【0007】

【化2】



X⁻はボレートアニオン、N,N-ジメチルジチオカルバメートアニオン、N,N-ジメチルカルバメートアニオン、チオシアネートアニオンまたはシアネートアニオンである。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、紫外線照射により容易に硬化するエピスルフィドを含有する硬化性組成物、ならびに紫外線照射により得られる硬化物を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明で使用する一般式(1)で表される光塩基発生剤は、紫外線照射により強い塩基性を示す1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセン誘導体、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]-ノネン、ヘキサメチレンテトラミンあるいはトリス(ジエチルアミノ)ホスフィンを発生するため、エピスルフィド化合物の重合に対する活性が極めて高い。

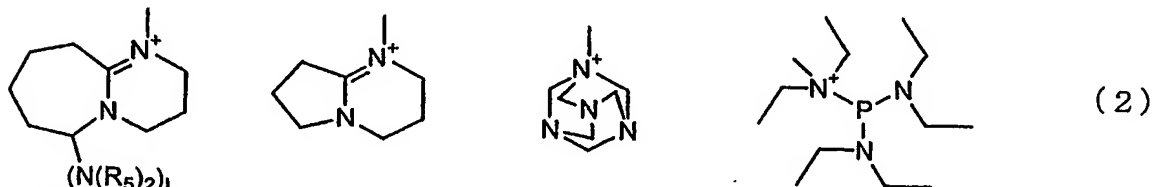
【0010】

一般式(1)においてArは、フェニル、ビフェニル、ナフチル、フェナントリル、アントラシル、ピレニル、5,6,7,8-テトラヒドロ-2-ナフチル、5,6,7,8-テトラヒドロ-1-ナフチル、チエニル、ベンゾ[b]チエニル、ナフト[2,3-b]チエニル、チアトレニル、ジベンゾフリル、クロメニル、キサントニル、チオキサントニル、フェノキサチエニル、ターフェニル、スチルベニルまたはフルオレニルフェニルであって、これらの基は非置換であるか、またはC1~C18アルキル、C3~C18アルケニル、C3~C18アルキニル、C1~C18ハロアルキル、NO₂、OH、CN、OR₁、SR₂、C(O)R₃、C(O)OR₄ もしくはハロゲンによりモノ置換また

はポリ置換されている（式中 R 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は水素または $C1\sim C18$ アルキルである）。特に、 Ar はフェニル、ビフェニルまたはナフチルであることが好ましい。
 $-A^+$ は下記構造式(2)から選ばれるアンモニウムイオンであるが（式中、 L は1または0、 R_5 は $C1\sim C5$ アルキルである）、

【0011】

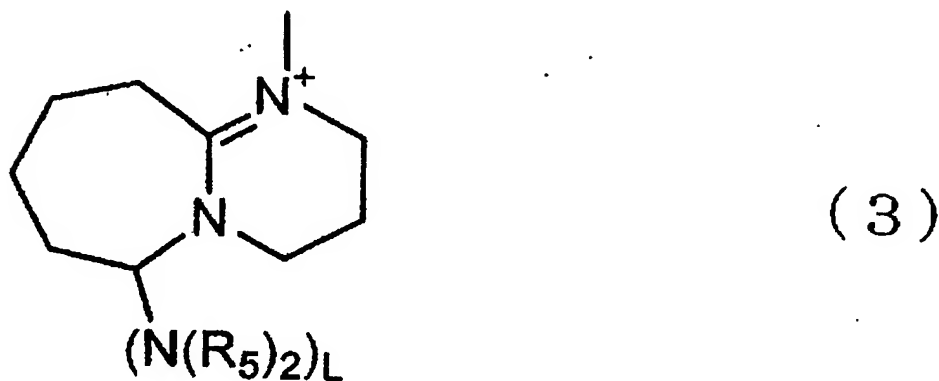
【化3】



下記構造式(3)であることが好ましい。

【0012】

【化4】



（式中、 L は1または0、 R_5 は $C1\sim C5$ アルキルである。）

【0013】

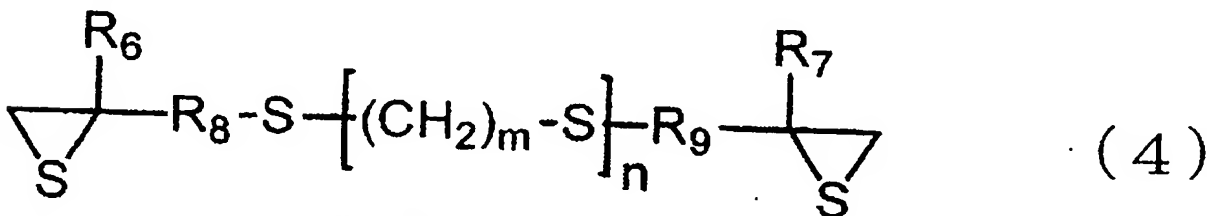
また、 X^- は対アニオンを示し、ボレートアニオン、 N,N -ジメチルジチオカルバメートアニオン、 N,N -ジメチルカルバメートアニオン、チオシアネートアニオンまたはシアネートアニオンであるが、ボレートアニオンであることが好ましい。ボレートアニオンの具体例としては以下の化合物を挙げることができる。テトラフェニルボレート、メチルトリフェニルボレート、エチルトリフェニルボレート、プロピルトリフェニルボレート、ブチルトリフェニルボレート、ペンチルトリフェニルボレート、ヘキシルトリブチルボレート。

【0014】

本発明で使用するエピスルフィド化合物は分子内に少なくとも2つ以上のチイラン環を有するものであればよいが、光学材料としてはより高い屈折率が求められていることから、下記一般式(4)で表されるエピスルフィドが好ましい。

【0015】

【化5】



（ここで、 n は0から4の整数、 m は0から6の整数であり、 R_6 、 R_7 はそれぞれ独立に、水素原子または $C1\sim C10$ の炭化水素であり、 R_8 、 R_9 はそれぞれ独立に $C1\sim C10$ の炭化水素である。）

【0016】

具体例としては、ビス(2, 3-エピチオプロピル)スルフィド、ビス(2, 3-エピチオプロピルチオ)エタン、ビス(2, 3-エピチオプロピルチオ)プロパン、ビス(2, 3-エピチオプロピルチオ)ブタン、ビス(5, 6-エピチオ-3-チオヘキサン)スルフィド、ビス(2, 3-エピチオプロピル)ジスルフィド、ビス(3, 4-エピチオブチル)ジスルフィド、ビス(4, 5-エピチオペンチル)ジスルフィド、ビス(5, 6-エピチオヘキシル)ジスルフィドが挙げられるが、ビス(2, 3-エピチオプロピル)スルフィド、ビス(2, 3-エピチオプロピル)ジスルフィドが好ましい。

【0017】

光塩基発生剤の使用量は、硬化性組成物全体100重量部に対して、0.001～50重量部であり、好ましくは0.005～30重量部であり、より好ましくは0.01～20重量部である。

【0018】

本発明では硬化性組成物に紫外線を照射することにより硬化を行うが、使用する紫外線源は、紫外線を発生させる装置であれば特に制限はない。具体的には、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、ハイパワーメタルハライドランプを挙げることができる。

【0019】

硬化性組成物に紫外線を照射後、更に加熱処理を行うことにより硬化を更に促進することができる。紫外線照射後の重合度により、加熱温度ならびに時間を適宜選択できるが、反応温度は40～200℃、反応時間は1分～3日が好ましい。

【0020】

本重合反応は酸素により阻害を受けやすい。従って、紫外線照射時の雰囲気としては酸素濃度3%以下が好ましく、0.5%以下が更に好ましく、0.3%以下が最も好ましい。

【0021】

本発明の硬化性組成物に増感剤を添加し使用することができる。増感剤の添加により低エネルギー量の紫外線照射で硬化が可能となる。具体例としては、ベンゾフェノン、アセトフェノン、チオキサントン、アントラセン、ペリレン、フェノチアジンが挙げられる。増感剤は紫外線に感応して重合硬化作用を促進するものであれば、これら列記化合物に限定されるものではない。増感剤を使用する場合の添加量は、請求項1の硬化性組成物100重量部に対して、0.001～50重量部であり、好ましくは0.005～30重量部であり、より好ましくは0.01～20重量部である。

【0022】

一般式で(1)で表される光塩基発生剤の中にはエピスルフィド化合物への溶解度が低いものがある。この場合、光塩基発生剤を溶解できる溶媒を併用できる。併用する溶媒には特に制限はないが、光塩基発生剤の溶解力が高い、重合反応を阻害しないものが好ましい。具体例としては、γ-ブチロラクトンのようなラクトン類、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテルのようなエーテル類、N,N-ジメチルホルムアミドのようなアミド類、トルエンのような芳香族炭化水素、ヘキサンのような脂肪族炭化水素、アセトンやメチルエチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル類、イソプロピルアルコールのようなアルコール類、ジクロロメタンのようなハロゲン化アルキル類を挙げることができる。溶媒を使用する場合の使用量は、請求項1の硬化性組成物100重量部に対して、0.1～100重量部が好ましく、1～30重量部が更に好ましく、1～20重量部が最も好ましい。

【0023】

この他、耐候性、耐酸化性、強度、表面硬度、密着性、屈折率、染色性等の各種性能改良を目的として、組成成分の化合物と一部もしくは全部と反応可能な化合物を添加して硬化重合することも可能である。この場合は、反応のために必要に応じて公知の重合硬化触媒を別途加えることができる。組成成分の一部もしくは全部と反応可能な化合物として、

エポキシ化合物類、イソ（チオ）シアネート類、カルボン酸類、カルボン酸無水物類、フェノール類、アミン類、ビニル化合物類、アリル化合物類、アクリル化合物類、メタクリル化合物類、メルカプタン類、硫黄原子を有する無機化合物、セレン原子を有する無機化合物等が挙げられる。

【0024】

また、光の透過や反応を妨げない範囲でフィラーや繊維状物質を加えることができる。具体的には、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、炭酸カルシウム等のフィラー、銅、銀、金等の金属粒子等を必要性や用途に応じて添加してもよい。

【実施例】

【0025】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、硬化物の硬化状況はタックがないものを○、タックがあるものを×とした。また、硬化物の表面硬度は鉛筆硬度計を用いて調べた。

【0026】

実施例 1

ビス（2，3-エピチオプロピル）スルフィド 100 重量部、8-（4-ビフェニルカルボニル）メチルー（8-アゾニアー-1-アザビシクロ[5，4，0]-ウンデセン）テトラフェニルボレート（PhPnDBUBP4）2 重量部、γ-ブチロラクトン 3 重量部およびシリコーンオイル（KF-351、信越化学社製）0.1 重量部を混合し均一溶液とした後、この溶液をガラス基板上にバーコーター（No. 9）を用い塗膜した。

石英製の窓がついた箱にこのガラス基板を設置し、箱に窒素ガスを流した。箱の中の酸素濃度が 0.2 % 以下になったのを確認後、メタルハライドランプ（30 mw/cm²）を用い紫外線を 1 分間照射した。その後、硬化状況、表面硬度を調べた。結果を表 1 に示した。

【0027】

比較例 1

ビス（2，3-エピチオプロピル）スルフィド 100 重量部、ローディア社製光酸発生剤：フォトイニシエーター 2074（PI-2074）5 重量部を混合し均一溶液とした。この溶液をガラス基板上に 1 滴垂らした後、延伸ポリプロピレンフィルムでガラス基板を被い、空気を追い出すように溶液を基板上に広げた。

このフィルム被膜したガラス基板にメタルハライドランプ（30 mw/cm²）を用い紫外線を 2 分間照射した。その後、フィルムを剥がし硬化状況、表面硬度を調べた。結果を表 1 に示した。

【0028】

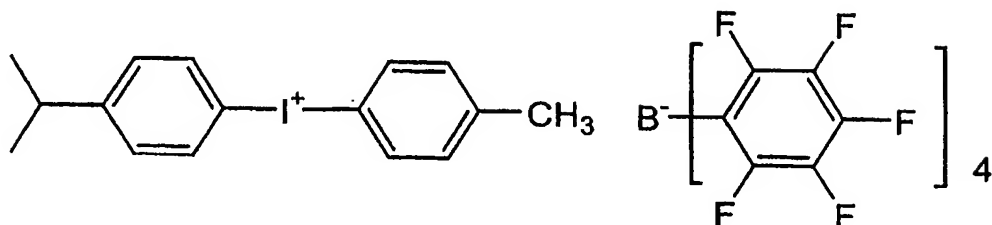
比較例 2～4

比較例 1 で用いた光酸発生剤 PI-2074 を MPI-103（みどり化学製）、CI-5102（日本曹達製）および CI-2855（日本曹達製）の各光酸発生剤に替えた以外は比較例 1 と同様に操作を行った。結果を表 1 に示した。尚、各光酸発生剤の構造を下記に示した。

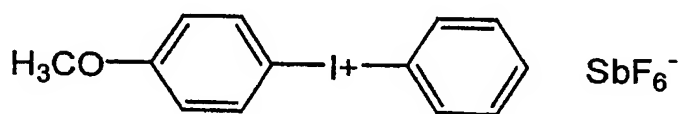
【0029】

【化6】

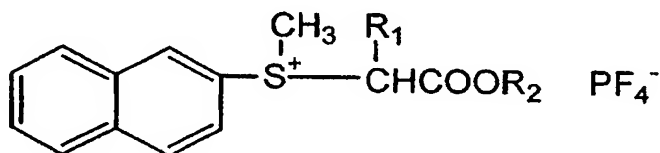
ローディア社製 フォトイニシエーター 2074



みどり化学社製 MPI-103



日本曹達社製 CI-5102および2855



【0030】

【表1】

表1

	エピスル ライト (部)	光塩基発生 剤	光塩基 発生剤 (部)	γ-ブチ ラクトン (部)	膜厚 (μm)	照射紫外線量	紫外線 照射雰 囲気	硬化 状況	表面硬 度
実施例1	100	PhPnDBUBP4	2	3	20	30mW/cm ² 、1分	N ₂ 気流 中	○	2H~3H
比較例1	100	PI2074	5	0	30	30mW/cm ² 、2分	フィルム	×	
比較例2	100	MPI-103	5	0	30	30mW/cm ² 、2分	フィルム	×	
比較例3	100	CI-5102	5	0	30	30mW/cm ² 、2分	フィルム	×	
比較例4	100	CI-2855	5	0	30	30mW/cm ² 、2分	フィルム	×	

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 紫外線照射により容易に硬化するエピスルフィド化合物を含有する硬化性組成物、ならびに紫外線照射により得られる硬化物を提供すること。

【解決手段】

分子内に少なくとも 2 つ以上のチイラン環を有するエピスルフィド化合物と光塩基発生剤を含む硬化性組成物。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 4 - 0 2 9 9 7 9
受付番号	5 0 4 0 0 1 9 3 7 0 9
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 6 年 2 月 6 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成16年 2月 5日
-------	-------------

特願 2004-029979

ページ: 1/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000004466]

1. 変更年月日

1994年 7月26日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

氏 名

三菱瓦斯化学株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.